# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

### BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

#### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-188513

(43) Date of publication of application: 23.07.1996

(51)Int.CI.

A01N 59/16 A01N 25/10

A01N 59/20 // A61L 2/16

(21)Application number: 07-016565

(71)Applicant: SHOKUHIN SANGYO ECO

PROCESS GIJUTSU KENKYU

**KUMIAI** 

(22)Date of filing:

06.01.1995

(72)Inventor: YUGAWA KENICHIRO

KAWADA ISAMU OKUBO TSUTOMU YAMAGUCHI HIROAKI

#### (54) ANTIMICROBIAL AGENT FOR WALL PAPER, FURNITURE AND MISCELLANEOUS **GOODS**

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an antimicrobial agent high in antimicrobial effect and safety, free from discoloration and offensive odor, by making antimicrobial metal(s) such as silver, copper and/or zinc adsorb to a kind of various proteins, esp. scleroprotein or vegetable protein. CONSTITUTION: Fine powder of a protein such as originated from eggshell membrane (esp. scleroprotein) is first mixed with a solution of at least one kind of various metals such as silver, copper and zinc to effect adsorption of the metal(s) to the protein. Secondly, the resultant fine powder is recovered by filtration or precipitation with a solvent, and then washed with water or an alcohol to obtain the objective antimicrobial agent. As the other proteins, vegetable proteins such as of soybean, corn or wheat, decomposed product thereof, or purified product thereof (esp. zein) are preferable. This antimicrobial agent can be produced very easily.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

#### (19) 日本国特許庁(JP)

### (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

### 特開平8-188513

(43)公開日 平成8年(1996)7月23日

1) Int.Cl. <sup>e</sup>	識別記号	庁内整理番号	ΡI	技術表示箇所
A01N 59/16	Α			·
	Z			
25/10				
59/20	Z			
# A 6 1 L 2/16	Α			
			农葡查審	未請求 請求項の数5 FD (全 5 頁)
(21)出願番号	<b>特顧平7-16565</b>		(71)出願人	593120512
				食品産業エコ・プロセス技術研究組合
(22) 出顯日	平成7年(1995)1月	6日		東京都中央区日本橋小伝馬町17番17号 峰
				沢ピル4階
			(72)発明者	湯川 健一郎
				東京都葛飾区東四ツ木 2 -16-1
			(72)発明者	川田 勇
				茨城県つくば市西高野1763-2
			(72)発明者	大久保 勉
				三重県四日市市赤堀新町 9番 5号
			(72)発明者	山口 裕章
				三重県四日市市赤堀新町9番5号

#### (54) 【発明の名称】 壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤

#### (57)【要約】

【目的】 新規な抗菌性を持つ蛋白質に関する。

【構成】 各種蛋白質に銀を吸着させたことを特徴とする抗菌性蛋白質。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛋白質に抗菌性金属を吸着させた壁紙 用、家具用及び雑貨用抗菌剤。

【請求項2】 蛋白質が硬蛋白質である請求項1記載の 壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤。

【請求項3】 硬蛋白質が卵殻膜より得られるものである請求項2記載の壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤。

【請求項4】 蛋白質が植物性蛋白質である請求項1記載の壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤。

【請求項5】 抗菌性金属が銀、銅、亜鉛である請求項 10 1~3記載の壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は壁紙用、家具用及び雑貨 用抗菌剤に関する。

[0002]

【従来の技術】 室内の壁、ふすま、天井等に貼る壁 紙、各種家具や雑貨等はパルプ、塩ビ系樹脂、アクリル 系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂等を 素材にして成型されている。近年、建物のアルミサッシ 化により密閉性が良くなったこと、冷暖房の普及、加湿 器の使用等でカビや細菌類等の微生物が壁紙や家具類、 雑貨等に繁殖し、シミを生じており問題となっている。 さらに、これらの微生物が直接人体に接触又は吸入され たり、ダニ等のエサとなったりしてMRSAやアレルギ 等の疾患の原因ともなっており衛生上重要な問題とな っている。従来からこれら壁紙や家具類、雑貨等の微生 物汚染、発生を防止するために、壁紙や家具、雑貨の素 材中にまたは接着剤等に合成抗菌剤、抗菌性金属及びそ れを含有した無機物等添加し対処しており、これらの技 術について開示されている。例えば特開平01-272 898ではチアゾール系及びまたはチアゾリン系の合成 防黴剤を混入した抗菌性壁紙を、特開平3-898では 抗菌性金属のN-長鎖アミルアミノ酸塩を含有した紙 が、特開平5-31840では銀イオン含有溶解性ガラ スを配合した塩化ビニル・ペーストゾルを発泡成形した 防カビ・抗菌化粧シート等が開示されている。しかし、 上述の合成抗菌剤又は抗菌性金属を含有した無機物を壁 紙や家具、雑貨に添加又は塗布した場合合成抗菌剤の場 合はヒトに対する安全性や悪臭がする等の面で問題があ り、抗菌性金属含有無機物の場合はそれ自体、光や空 気、湿気、洗剤等で変色するため結果的に壁紙や家具、 雑貨の変色、着色化は避けられない。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】このようなことにより、抗菌効果が強く、安全性が高く、着色や悪臭の無い 壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤が強く求められている。

[0004]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決すべく鋭 50

意研究を行った結果、各種蛋白質、特に硬蛋白質および 植物性蛋白質に銀、銅、亜鉛等の抗菌性金属を吸着させ た物質が強い抗菌性を示すことをはじめて見いだし本発 明を完成するに至った。すなわち本発明は蛋白質に抗菌 性金属を吸着させた壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤を 提供するものである。

【0005】以下、本発明について詳述する。本発明の 蛋白質は特に限定されるものではなく、例えば卵殻膜、 羽毛、羊毛、絹およびこれらから分離したコラーゲン、 絹フィブロイン、エラスチン等の硬蛋白質を用いること ができるが、好ましくは卵殻膜または卵殻膜起源の蛋白 質である。これら硬蛋白質は、水、塩類溶液その他の溶 媒に溶けない繊維状の蛋白質であり、非常に安定な蛋白 質である。また、本発明の蛋白質は大豆、トウモロコ シ、小麦等の植物性蛋白質、その分解物、もしくは精製 物も用いられ、好ましくはツエインがよい。これら蛋白 質のなかでも好ましくは金属吸着能力の高い卵殻膜が好 ましい。これら蛋白質の粒度は用いる壁紙や家具、雑貨 の素材や添加方法により適宜変えることができる。また これら蛋白質<u>の形態</u>は粗砕物、微粉末、水や溶媒に溶解 もしくは分散したもの、およ<u>び可溶化</u>したもののいずれ でも使用できるが、操作性の面から微粉末が好ましい。 【0006】本発明の抗菌性金属は銀、銅、亜鉛を用い ることができ、抗菌性の面から銀が好ましい。本発明の 抗菌性蛋白質の製造方法は次の通りである。すなわち、 上述の銀、銅、亜鉛の各種金属溶液に蛋白質を混合し金 属イオンを吸着させた後、濾過あるいは溶媒沈澱等によ り回収する。その後非吸着の金属イオンを水又はアルコ ール類やアセトン等の溶媒により洗い落とし、乾燥する ことにより本発明品を得ることができる。使用する金属 溶液は硝酸銀、硫酸銀、過塩素酸銀、酸化銀、塩化銀、 ジアンミン銀硝酸塩、ジアンミン銀硫酸塩、硝酸銅、硫/ 酸銅、塩化銅、硝酸亜鉛、塩化亜鉛等の水溶液が挙げら れ、その種類や濃度は溶解性、蛋白質への吸着量により 適時選択できる。また、使用する溶媒は金属化合物の種 類によりエタノール、メタノール、イソプロピルアルコ ール、アセトン等が適宜選択できる。溶液の濃度として は0.001%~10%の範囲で使用できる。各種蛋白 質に吸着させる金属の含有量は、特に限定するものでは ないが抗菌性の面から蛋白質重量に対して0.005~ 10%とすることが好ましい。このようにして得られた 壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤は蛋白質の持つ安全性 等の特性および金属の持つ抗菌性は損なわず、化学的、 物理的および生物的に非常に安定であることから本発明 の壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤はパルプ、塩ビ系樹 脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエチレ ン系樹脂等の各種素材に添加又は塗布等、さまざまな方 法で利用が可能である。以下、本発明を実施例および試 験例により説明するが、これにより本発明が限定される

ことはない。



【0007】 【実施例】

#### 実施例1

0. 2%硝酸銀水溶液500mlに鶏卵から得た卵殻膜 粉末(平均粒度10μm)100gを加えて10分間撹 拌後、濾過を行い、非吸着の銀がなくなるまで水洗し、 最後にアセトンにて脱水・乾燥し本発明の壁紙用、家具 用及び雑貨用抗菌剤101gを得た。卵殻膜重量当りの 銀含有量は原子吸光法によって測定したところ0. 4% であった。

#### 実施例2

0. 2%硝酸銀水溶液500mlに牛皮から精製したコラーゲン粉末(平均粒度10μm)100gを加えて5分間撹拌後、濾過を行い、非吸着の銀がなくなるまで水洗し、最後にアセトンにて脱水・乾燥し本発明の壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤95gを得た。コラーゲン重量当りの銀含有量は原子吸光法によって測定したところ0. 11%であった。

#### 【0008】 実施例3

0. 2%硝酸銀水溶液500m1にトウモロコシから分 20離したツエイン粉末100gを加えて10分間撹拌後、 濾過を行い、非吸着の銀がなくなるまで水洗し、最後に アセトンにて脱水・乾燥し本発明の壁紙用、家具用及び 雑貨用抗菌剤105gを得た。卵殻膜重量当りの銀含有 量は原子吸光法によって測定したところ0. 18%であった。

#### 実施例4

0.5%硫酸銅溶液500mlに鶏卵から得た卵殻膜粉末(平均粒度10μm)の100gを加えて10分間撹拌後、濾過を行い非吸着の銅がなくなるまで水洗いし、最後にアセトンにて脱水・乾燥し本発明の壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤100gを得た。卵殻膜重量当たりの銅含有量は原子吸光法によって測定したところ2.3%であった。

#### 【0009】 実施例 5

0. 5%硝酸亜鉛溶液500mlに鶏卵から得た卵殻膜

粉末(平均粒度10μm)の100gを加え10分間撹拌後、濾過を行い非吸着の亜鉛が無くなるまで水洗いし、最後にアセトンにて脱水・乾燥し本発明の壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤100gを得た。卵殻膜重量当たりの亜鉛含有量は原子吸光法により測定したところ0.5%であった。

#### 試験例1 (抗菌性試験)

実施例 1 ~ 5 で得られた壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌 剤の抗菌性試験を下記の方法により行った。試験菌株と 10 してカビ;アスペルギルス ニガー(Asperigillas niga r ATCC3275)、オーレオバシデウム プルランス(Aureo basidium pullulans IF06353)、ペニシリウム シツリ ナム(Penicillium citrinum IF07784)、トリコフィトン メンタグロフィテス(Trycophyton mentagrophytes IF 05809)、酵母;サッカロマイセス セルビシエ(Sacchar omyces cerevisiae IF00203)、キャンデイダ アルビカ

ブチルス(Bacillus subtilis IF03007)、スタフィロコッカス アウレウス(Staphylococcus aureus IF012732) シュウドモナス アエルギノーサ(Pseudomonas aerugin osa IF03080)、エスセリシア コリ(Eschericia coli IF03545)、ストレプトコッカス ミュータンス(Strepto coccus mutans MT8148)、バクテロイデスジンジバリウス(Bacteroides gingivalis ATCC33277)、プロピオニバクテリウム

ンス(Candida albicans IFO1061)、細菌;バチルス ズ

【0010】アクネス(Propionibacterium acnes GAI54 19)を用い、寒天希釈法により最小生育阻止濃度(%)を求めた。用いた培地はカビ、酵母はYM寒天培地(Difco社製)、細菌は標準寒天培地(栄研化学社製)もしくはGAM寒天培地(栄研化学社製)である。各種濃度の試料を含む寒天培地を調製し、その寒天上にあらかじめ増菌用培地で培養した各菌株の菌液を一白金耳植菌し、それぞれの条件で培養した。培養後菌の生育状態から最小生育阻止濃度を測定した。結果を表1に示す。

[0011]

【表1】

6

0.01

0.005

0.3

0.2

0.4

0.4

0.8

0.8



#### 【0012】試験例2(安定性試験)

実施例1~5で得られた壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌 剤について長期間保存し、抗菌性、着色度合および悪臭 の度合い等について試験した。本抗菌剤を室温にて半年 間、1年間保存した結果、抗菌性は維持されており、着 色および変敗臭なども観察されなかった。

メタテロイデス タンタメリウス

プロピオニパクテリウム アクネス

30%のパルプ濃度の溶液200mlに実施例1で得ら れた壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤をパルプ重量当た り1%となるように添加し、澱粉をサイズ剤として常法 により手抄き壁紙  $(パルプ60g/m^2)$ を作製した。こ の壁紙にアスペルギルス ニガー、ペニシリウム シツ リナム、トリコフィトン メンタグロフィテス及びキャ ンデイダ アルビカンスを塗布したポテトデキストロー ス寒天培地上にのせ、25℃、4日間培養した結果、壁 紙には菌の生育は認められなかった。

#### 【0013】試験例4

既存のポリエステル系樹脂よりなる人工皮革上に、実施 例1で得られた本発明品を20重量%となるように添加 したポリウレタン溶液を $10g/m^2$  塗布した。この人 工皮革にスタフィロコッカス・アウレウス、シュードモ ナス アエルギノーサ、エスセリシア コリー、プロテ ウス、クレブジエラの菌液をそれぞれを塗布し、25℃、 相対湿度80%の条件下で24時間放置後、ニュートリ エントブロス寒天培地上にのせ、37℃、24時間培養 した。また、本発明品を添加していないポリウレタン溶 液を塗布した人工皮革を調製し対照として同様に菌液を 塗布し試験を行った。その結果、対照に100個/cm <sup>2</sup> 以上の菌が検出されたのに対し本発明品の処理品に菌 50 着させた壁紙用抗菌剤も安全性は高く、かつ抗菌性およ

の生育は認められなかった。以上の結果より、各種蛋白 質に抗菌性金属を吸着させた本発明品の壁紙用、家具用 及び雑貨用抗菌剤は優れた抗菌性を持ち、長期安定性に 優れていることが示された。

1.4

1.4

- 【0014】本発明の実施態様ならびに目的生成物を挙 げれば以下の通りである。
- (1)蛋白質に抗菌性金属を吸着させた壁紙用、家具用 及び雑貨用抗菌剤。
- (2)蛋白質が硬蛋白質である前記(1)記載の壁紙 用、家具用及び雑貨用抗菌剤。
  - (3) 硬蛋白質が卵殻膜である前記(2) 記載の壁紙 用、家具用及び雑貨用抗菌剤。
  - (4) 硬蛋白質がコラーゲンである前記(2) 記載の壁 紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤。
  - (5) 硬蛋白質が絹フィブロインである前記(2) 記載 の壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤。
  - (6) 硬蛋白質がエラスチンである前記(2) 記載の壁 紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤。
- (7)蛋白質が植物性蛋白質である前記(1)記載の壁 紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤。
  - (8) 植物性蛋白質がツエインである前記(7) 記載の 壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤。
  - (9) 抗菌性金属が銀、銅、亜鉛である前記(1)~
  - (8) 記載の壁紙用、家具用及び雑貨用抗菌剤。

#### [0015]

【発明の効果】本発明に用いる各種蛋白質は大量に食品 分野等に使用されている素材であることからその安全性 は極めて高い。従ってこれらの蛋白質に抗菌性金属を吸

- 8

び安定性に優れている。さらにはその製造方法は極めて 簡単である等のことから壁紙、家具、雑貨等への応用が 可能である。

, · ·

.